

DOCKET NO: 274940US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF

:

KENICHI WAKUI

: EXAMINER: HAILEY, P

SERIAL NO: 10/542,787

:

FILED: FEBRUARY 6, 2006

: GROUP ART UNIT: 1793

FOR: PROCESS OF CATALYTIC
CRACKING OF HYDROCARBON

:

DECLARATION (37 CFR 1.132)

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Now comes _____ who deposes and says that:

- 1) I am inventor of the above-identified application;
- 2) In ____ received the _____ from _____.
- 3) Since ____ I have been employed by Idemitsu Kosan, CO., Ltd where I have been employed as a researcher engaged in the study of _____.
- 4) I have read and understand the Official Action from the U. S. Patent Office dated July 16, 2009.
- 5) That in order to present aspects of fluidized catalyst bed technology that are pertinent to the process for producing light hydrocarbons of the present invention, I have attached a copy of several pages of text from the book identified as:

which discusses aspects of fluidized catalyst bed technology. English language translations of portions of the text of the book at page 377, lines 18-19 and lines 22-30; page 377, last line

Application No. 10/542,787
Reply to Office Action of

to page 378, line 3 and page 419, lines 7-13. The translations make it clear that fluidized catalyst bed technology is distinct from fixed bed catalyst technology and that because of its distinctness, the two types of catalyst bed technology can not be viewed as functionally equivalent procedures. A detailed discussion of the differences is provided in the response that was filed on March 30, 2009.

6) I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

7) Further, deponent saith not.

Date: _____

English translations of portions of Catalyst Equipment

A comparison of fluidized bed reaction equipment with fixed bed reaction equipment:

Page 377, lines 18-19

-- The features of a fluidized bed catalyst discussed above are thought to be advantages of such systems. On the other hand, a fluidized bed has the following disadvantages: --

Page 377, lines 22-30

(2) -- The velocity of gas flow through a fluidized bed is restricted in order to maintain moderate fluidized conditions. An acceptable range of velocity is not as wide as that of fixed bed reaction equipment when treatment conditions are selected that are suitable to the rate of reaction that occurs. --

(3) -- As a gas flows through the fluidized bed, a significant portion of the gas "blows through" the fluidized bed in the form of bubbles. Also back mixing occurs and therefore the contact efficiency of the gas with the catalyst bed is inferior to that of a fixed bed reaction system. In fact, especially when a high reaction efficiency of 50 % or more is desired, the difference becomes substantial. --

(5) -- Equipment containing a fluidized bed can not always be used for all kinds of catalysts, because certain types of catalysts flocculate when they are fluidized. Such flocculation can not maintain good fluidized conditions. --

Page 377, last line to page 378, line 3

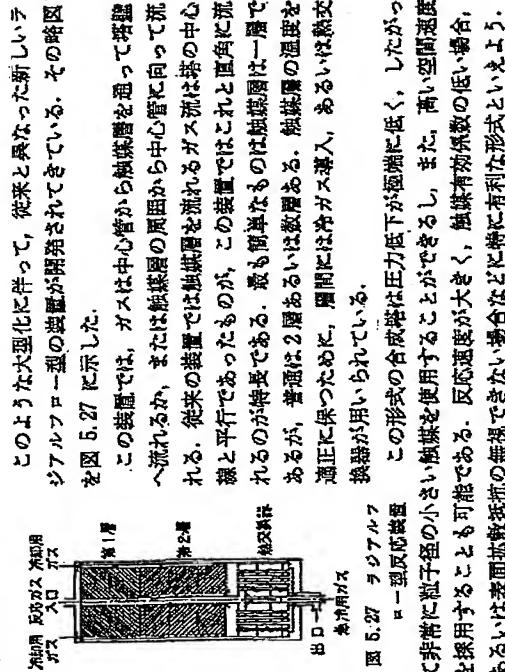
In spite of the fact that many fluidized bed systems have been constructed and have been run as FCC equipment, the current situation with fluidized with such equipment is that the operation and maintenance of such systems have to done empirically, and that the criteria for the design and operation of such systems has not been firmly established. --

Page 419, line 7-13

-- The blow of gas through the fluidized bed and the back mixing of gas in the fluidized

bed, and the degrees thereof depend on the supply opening structure, the kinds of fluidized powders (the diameters and densities of the bed particles), the diameters of the equipment, fluid velocity and the height of the fluidized bed equipment are all factors which must be taken account of in fluidized bed operations. In fact, performance level of fluidized bed equipment is less than that of fixed bed systems. The results of examples using small size fluidized beds are illustrated in Figs 6.7 and 6.8. As shown, the result of using fluidized beds is that fluidized bed systems are much inferior to fixed bed systems, which approximate piston flow, and substantially less than that of the case when the bed inside is postulated as a complete mixing. --

(P) ラジアルフロー型反応装置　近年アムモニア合成用反応装置の1基当たりの容積は年々増大の傾向にあり、10年前には 100 t/day 生産するプラントは当時大型であるといつたが、5年前にはそれが 300 t/day になり、今日では 500~600 t/day があたりまでなってきている。近い将来 1000 t/day をこえることが予想され、2000 t/day の能力の単位装置の建設も可能であるとされている。



この形式の装置はガス導入管から中心管に向かって流れれる、または触媒層の周囲から中心管に向かって流れれる。従来の装置では触媒層は塔の中心様と平行であるが、この装置ではこれと直角に流れれるのが特長である。最も簡単なものは触媒層は1層であるが、普通は2層あるいは3層ある。触媒層の温度を適正に保つために、層間に逆ガス導入、あるいは熱交換器が用いられている。

この形式の合成塔は圧力低下が極端に低く、したがって非常に粒子径の小さい触媒を使用することができるし、また、高い空間速度を採用することも可能である。反応速度が大きく、触媒有效係数の低い場合、あるいは表面拡散抵抗の無効できない場合などに特に有利な形式といえよう。

5.1.2 流動層反応装置

(A) 流動層反応装置の特長　装置内に固体粒子を充填し、下からガスを流すと、ある流速以上で固体粒子は運動を始め、流速を増すと層体積は膨張し、粒子層は沸騰状態を呈する。この状態が流動状態であり、固体粒子として触媒を用いたものは流動層接触反応装置として利用される。

このように、流動層は固体粒子の排出が自由に行なえるので、排出時に

新触媒を常時補給すれば、反応装置内の触媒の帯附れかえが可能である。流動層反応装置は固定層反応装置と異なった次のようないくつかの特徴を有している。

- 1) 触媒粒子を連続的に交換することができる。したがって触媒の生活が速く、短時間でその再生あるいは取扱いが必要な反応においては非常に有利である。
- 2) 粒子がきわめて激しく運動しているので、層内の温度はほぼ均一で、固定床のような温度分布を生じないと同時に、熱交換面上における単位面積当たりの伝熱度がきわめて大きい。(100~600 kcal/m² h °C)
- 3) 層内の粒子混合がよく、反応ガスは層内で直ちに反応温度にまで加热されるので熱の必要がない。
- 4) 触媒は微粉状として用いるので、触媒細孔内部拡散抵抗を受けることがなく、また激しく攪拌されているので粒子外縁部の拡散抵抗のやそれもない。

以上は流動層接触反応装置の長所と考えられるが、一方次のようないくつかの欠点もある。

- 1) 触媒粒子の混合がはげしく、またガスに随伴して飛出するため触媒の損失がある。
- 2) 適当な流動条件を保つためにガス流速に制限を受け、反応速度に適応した操作条件を選ぶ上で固定層ほど評価範囲が広くない。
- 3) 流動層では気泡のような状態で吹抜けるガスが多く、またガスの逆頂合もあるので固定層に比し接触効率が悪く、特に 50% 以上の高い反応率を達成するにはその差が顕著になる。
- 4) 出口ガスは反応温度のまま排出されるので、熱経済のためにその顯熱回収の工夫が必要である。
- 5) 触媒によっては流動中互いに凝集して、良好な流動性を保てないものもあり、あらゆる触媒に使用できるとは限らない。

流動層接触反応装置は、1940年代の始めに軽石油の接触分解反応に利用されその特長を発揮して好成績をおさめ、以来多くの研究が行なわれて、最近では他の化学反応にも次第に利用されるようになってきた。

しかしながら、流動層反応装置は P.C.C. 設置として多数の装置が建設され

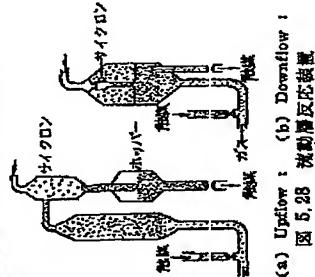


図 5.28 流動層反応装置

(a) Upflow : (b) Downflow :

5.1 気固系触媒反応装置

5.1 気固系触媒反応装置 379

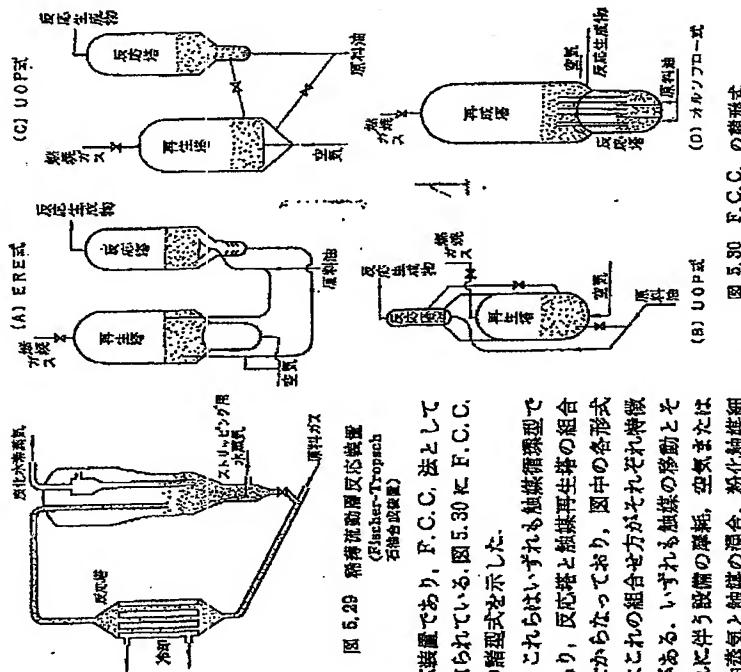


図 5.29 気固系触媒反応装置
(Fischer-Tropsch
石油合成人)

反応装置であり、F.C.C. 法として知られています。図 5.30 に F.C.C. の構造式を示した。

これらはいずれも触媒循環型であり、反応塔と触媒再生塔の組合せからなります。図中の各形式はこれの組合せ方がそれぞれ特徴がある。いずれも触媒の移動と共に伴う脱離の導耗、空気または油蒸気と触媒の混合、活性化触媒細粉の回収などの点で一致する。

E.R.E. 式は反応塔と再生塔が同じ高さにならび、建設費は低廉ですが、運転操作も低い位置で行なえるが、触媒移動を円滑に行なうために両塔の圧力平衡を厳密に保持し、触媒移動管中の触媒密度を適正に保たなければならない。U.O.P 式 (C) は E.R.E. 式の変形で、反応塔が再生塔より少し高い位置になり、触媒は重力で再生塔に移行し、一方再生塔からはガス化した油蒸気によって触媒を反応塔に送る。U.O.P 式 (B) は stacked type と呼ばれ、反応塔が再生塔の真上にあり、したがって整地は狭くすむが、構造、基礎を強化しなければならない。また塔が全高として高くなるので、操作保守に不便である。反応塔より再生塔への触媒移行は重力落下でスライド弁で開閉し、再生塔よりスライド弁で觸媒を落す。この直立タイプの摩耗が著しい、オルソフロー式は stacked type の逆で再生塔が反

378 5. 触媒反応装置の形式

焼きされているにもかかわらず、その過剰量、保守量ももちろん、その設計にも多くて経験的なものが利用されている現状であり、新しい化学反応に適用する場合の一例的設計、操業基準は確立していない現状である。この意味ではまだ開発途上にある装置といふであろう。したがってこの工業的基礎研究が盛んに行なわれているので、この方法の特長を生かした新たな應用が将来ますます盛んになるとと思われる。

(B) 流動層反応装置の構造式

(a) 積層式反応塔 軽油の分解反応に対し最初に应用されたものであるが、ガスと液体の混合物が流動層状態で反応器を上の大型となり、かつ上升した粉体の全量を捕集しなければならないのでこのための捕集装置も大きくかつ複雑が甚だしくなり、この反応にはごく初期にわざかに利用されたのみで、その後は主に次に述べる濃厚流動層が用いられている。

一般的の化学反応に应用された例としてナフタリンの酸化反応がある。

この反応は 5.1.1 (D) で述べたようにきわめて著しい放熱反応であり、温度を適当に制御しないと副反応を生じやすし、したがって固定床式では図 5.14 のようにも多管式の反応器を用いなければならず、熱媒体も熱容量の大きな水銀あるいは熔融塩を強制循環するなど特に危険なに留意しなければならない。

この反応への流動層の適用は比較的早く行なわれ、反応器は円筒形、流動層の高さは約 6 m で、40 ~ 60 メッシュの V_2O_5 触媒を使用している。サイクロノンでガスと分離した触媒は別の流動層で熟化、活性化したのち再び反応器に戻される。触媒の一部はスタンダードハイブリッドにより抜き出し、反応用空気ににより苗遣で輸送されながら冷却管内で冷却され空氣とともに反応器に戻る。

本反応は爆発の危険があり通常の固定床反応器ではナフタリン濃度を 3 ~ 4% 以上にできなかつたが、流動層の応用によりナフタリン - 空気の混合物が円滑にゆくため爆発を起こさず、ナフタリン濃度を倍以上に上げることができた。

経済的となつた。また温度調節が容易になったことはもちろんである。

また他の応用例として図 5.29 に示した Fischer-Tropsch 石油合成人がある。冷却管内を通過する粉末触媒とガスの流速は 3 ~ 12 m/sec 程度であり、触媒濃度は約 250 g/m³ といわれる。

(b) 濃厚流動層 これが最も広く用いられるもので、一般に流動層といふばこの形式をさす。

さきに述べたように、現在最も大規模に应用されているのは石油触媒分解反

418 6. 脱媒反応の工場設計

η_0 —アセチレンセル分率 [1/5, 5, -4H=反応熱 22kcal/mol]
 dA =反応管伝熱面積= $\pi d_f \cdot d_l$ [m²], d_f =管径 [m]
 $\#$ =アセチレン/酢化率, L =触媒層長さ [m]

t =触媒層温度 [℃], t_e =外浴温度 [℃]
 SV =空間速度 9880 hr⁻¹, U =総括伝熱係数 [kcal/m²·hr·℃]

(6.20), (6.21)式を用い、触媒層高を 20 等分してオイラー法を用い、FACOM 222 を使用して計算した。

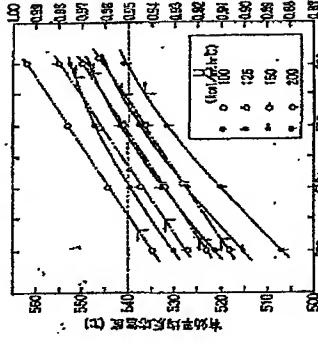


図 6.6 U を変化させた場合の外浴温度および転化率一定の場合と触媒層有効平均温度および転化率との関係

布はなめらかになる。
 U の値を 100, 125, 150 および 200 に変化させた場合の外浴温度と触媒層有効平均温度および転化率との関係を図 6.6 に示した。ここでは外浴に流動浴を用いることすれば、総括伝熱係数 U の値は低め 130 になる。図 6.6 を用いての値 125 の場合をみると、外浴温度 500℃ の場合、有効平均温度 527℃、転化率は約 91% で設定条件よりも若干低い、転化率 95% になるためには外浴温度を 518℃ にすればよい。この場合の有効平均温度は約 533℃ である。したがって、浴温を約 520℃ にすれば U の目的が達成されることがわかる。

流動浴の代りにナイター浴などを用いれば U の値はさらに大きくなるので、外浴温度を一層あげる必要がある。図 6.4 とあわせ考えると、 U の値が大きくなれば温度分布がもととなるからなる状態で初期の目的を達成することができる。

6.4 流動層反応器の設計

石油の接触分解におけるシリカアルミニナ触媒のように寿命の短い触媒を使用

6.4 流動層反応器の設計 419

する場合は、粉体の連続供給、排出の可能な流動層を用いる方が連続操作が可能であるばかりでなく大量に原料を処理することができるので有利である。然または吸熱の大きな反応を行なう場合も伝熱係数の大きな流動層を用いれば一定温度で反応を行なうことができる。この反応の場合、触媒寿命も短いしまだ反応熱もかなり大きいので、流動層を用いた方が有利と思われる。ここでは流動層を用いる工場設計について説明しよう。

6.4.1 流動層反応の特性
一般に流動層内ではガスの吹き抜けや逆混合が起こるが、その程度は次出し

口構造、流動固体の総積（粒径・密度）衝撃、流体の流速および層高などにより左右されるので、固定層に比べ流動層の反応成率は低く、小型流動層を用いた実験結果を図 6.7 よび 6.8 に示す。これよりわかるように流動層の結果は固定層（ピストン流動に近似）の結果より、はるかに低く、また層内を完全混合した場合の値よりもさらに低い。

また同じ接触時間では層高の影響があり、層高の低いほど反応率が大きい。

また衝撃を大きくすると反応成率が次第によくなってくる。このように流動層内の反応は流動状態によって大きく支配され、反応成率を予測することは困難な現状である。この反応の場合、設置を大きくすると反応成率がよくなるので、規模拡大の場合有利となる。

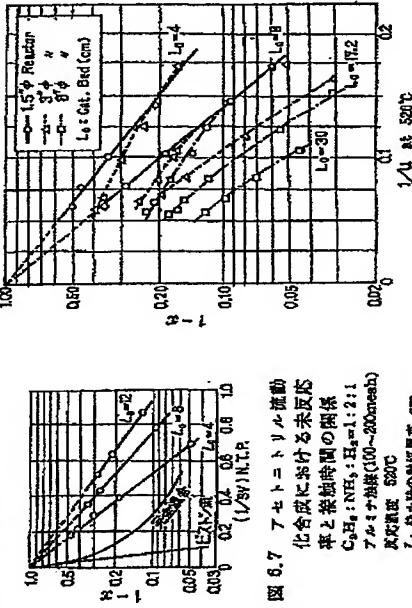


図 6.7 アセチレン流動化成における未反応率と接触時間の関係
 $C_2H_2/NH_3 = H_2O = 2:1$
 アルカリ触媒(10~20mesh)
 反応温度 520℃
 L/d 有効平均温度差 cm

図 6.8 セトリル流動化成における
反応前層および停止層高の影響
 $C_2H_2/NH_3/H_2O = 2:1$

1) 小笠原英夫、田井一雄、森川清：新技術工学新1編 104、105 (1989)。

経営工学概論 3 機械装置および設計

昭和40年12月20日 第一版 行
昭和47年9月10日 5版発行

編集代表者 小林晴晴夫
発行者 銀社地人書館
代表者 中田誠夫
印刷所 株式会社秀峰美術社
製本所 イヤギ製本



東京都新宿区戸塚町2-112
電話(03)4422(7)
発行所 横濱口座東京1532